ÜBER

DAS SALIGENIN

ODER DEN

ALKOHOL DER SALICYLREIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

FERDINAND SEELHEIM.

AUS UELZEN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1860.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0092

Es wird als eins der wichtigsten Resultate, auf welche die neuere Chemie der Kohlenstoffverbindungen geführt hat, angesehen, dass man die rationelle Formel nicht als ein Bild für die Aneinanderlagerung der Atome betrachtet, sondern dass dieselbe ausser der Elementarzusammensetzung nichts weiter repräsentirt, als ein Schema der Metamorphosen, welche eine Verbindung erleiden kann, und ferner, dass der Grund chemischer Umsetzungen nicht in einer Gruppirung von Atomen, sondern zunächst in den physikalischen Eigenschaften der Körper zu suchen sei.

Durch die Analogie, welche die Körper in Rücksicht ihrer Metamorphosen, ihrer physikalischen Eigenschaften und Elementarzusammensetzung zeigen, ordnen sie sich nach Typen und bilden homologe Reihen. Diese Beziehungen derselben zu einander treten aber nur bei den einfach zusammengesetzten und beständigeren, als z. B. den Alkoholen, Fettsäuren etc. hervor, während viele, wozu die meisten natürlich vorkommenden gehören, complicirter gebildet sind und erst, wenn sie in einfachere zerlegt werden, sich den übrigen anschliessen. Oft ist die Zerlegung nach den Gesetzen der Wechselzersetzung möglich, häufig aber geht sie durch einen jener wenig bekannten Processe, die man mit dem Namen der Spaltung belegt hat, vor sich. Zu dieser Classe von Körpern gehört das Salicin.

Das Salicin spaltet sich in die Paarlinge Zucker und Saligenin, welcher letztere den Gegenstand vorliegender Arbeit ausmacht. Ich habe dieselbe unter den oben angedeuteten Gesichtspuncten unternommen und also einerseits die rationelle Formel des Saligenins festzustellen, andererseits einen Beitrag zu den physikalischen Eigenschaften desselben zu liefern versucht. Ich schliesse mich dabei an die bereits früher über diesen Gegenstand angestellten Versuche an, indem ich dieselben, so weit es wegen des Zusammenhanges mit den gegenwärtigen nöthig scheint, mit Angabe der Quelle anführe.

Diese Untersuchung, welche ich im Laboratorio des Herrn Professor Wöhler ausgeführt habe, erlaube ich mir, der hohen philosophischen Facultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen, indem ich zugleich Herrn Professor Wöhler für die freundliche Unterstützung, welche er mir dabei zu Theil werden liess, meinen Dank ausspreche. Zu besonderem Danke fühle ich mich auch Herrn Dr. Beilstein verpflichtet, welcher mich während der ganzen Dauer der Untersuchung mit Rath und That auf das Förderlichste unterstützte.

Die in der Natur sich findenden Stoffe, die zu der Salicylreihe gehören, sind das Salicin, das Populin, der Salicylsäure-Methyläther, die Salicylige Säure, welche Körper bislang als Ausgangspunkte für die Gewinnung der übrigen Glieder dieser Reihe dienen, da die künstliche Darstellung der Salicylverbindungen gegenwärtig noch ein Object der Untersuchung ausmacht.

Unstreitig ist der wichtigste von diesen Stoffen das Salicin, nicht nur, weil es sich in der grössten Menge findet und auf die leichteste Weise dargestellt werden kann, sondern weil man auch von ihm zu allen abgeleiteten Salicylverbindungen übergehen kann. Zugleich ist auch das Salicin der erste Körper der Gruppe, welcher entdeckt wurde.

Als seit den Untersuchungen von Sertürner über das Morphin, denen von Pelletier und Caventou über das Chinin, Cinchonin, Strychnin etc. viele Chemiker sich bemüheten, von den starkwirkenden Arzneistoffen die eigenthümlichen Principien zu trennen, denen sie ihre Eigenschaften verdanken, wollte Leroux, ein französischer Apotheker, untersuchen, ob die werthlose Weidenrinde, deren bittere und fiebervertreibende Eigenschaft er kannte, einen Stoff, ähnlich dem Chinin oder Cinchonin, enthielte.

Er stellte auch nach der im Wesentlichen noch jetzt gebräuchlichen Methode, das Salicin in Form von dünnen, weissen Krystallen dar, die er für ein schwefelsaures Salz hielt; allein Gay-Lussac und Magendie wiesen das Irrige dieser Meinung nach, indem sie zeigten, dass das Salicin gar keine Salzbasis ist.

In demselben Jahre esschien von Pelouze und Jules Gay-Lussac (Sohn des berühmten Chemikers) *) eine chemische Untersuchung, worin sie einige Reactionen und eine Analyse des Salicins mittheilen, aus der sie die Zusammensetzung C_2H_2O ableiteten und welche von ihnen analog der Ansicht, welche Gay-Lussac damals von dem Weingeist hatte, als eine Verbindung von 2 Vol. ölbildendem Gase und 1 Vol. Sauerstoff vorgestellt wurde.

Hiermit sind die Untersuchungen des Salicins für eine lange Zeit abgeschlossen. Die Chemie war mit einem eigenthümlichen Bitterstoffe bereichert, aber es fehlte an theoretischen Anhaltspunkten, welche zu neuen experimentellen Untersuchungen Anleitnng gaben, und es zeigt wohl kaum eine organische Verbindung deutlicher, als eben diese, wie eine neue chemische Theorie erst den Weg zu den Versuchen zeigt, welche den meisten Aufschluss über die Natur derselben bieten.

So waren es die theoretischen Ansichten über die Benzoylgruppe, denen Piria folgte, als er über die Zusammensetzung und Metamorphosen des Salicins die erste genauere Arbeit **) ausführte, aus der ein wichtiges Resultat, die durch Behandlung des Salicins mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure gemachte Entdeckung der Salicyligen Säure ist, die er, ähnlich dem Benzoylwasserstoff, als Salicylhydrür bezeichnete. Auch fand er schon bei dieser Operation, dass, wenn die Schwefelsäure im Ueberschuss vorhanden war, sich wenig oder nichts von diesem Oele bilde, sondern das Salicin alsdann in Zucker und Saliretin verwandelt werde. Er entdeckte ferner durch Schmelzen des Salicylhydrürs mit Kalihydrat die Salicylsäure.

Jedoch waren schon von Löwig ***) diese Säuren und die meisten von Piria dargestellten Verbindungen, von dem

---

*) Ann. de Chim. et Phys. XLIV. 220.

**) Compt. Rend. 1838. 1 Sem. 338. 622. 2 Sem. 935.

***) Poggend. Annalen 36. 383.

natürlichen Spiraeaöl ausgehend, Punkt für Punkt ebenso beschrieben und auch dieselbe Theorie zu ihrer Deutung angewandt.

Einige Schwierigkeiten, welche aus der Abweichung der Analysen Piria's von der Pelouze's und Gay-Lussac's erwuchsen und welche Erdmann, Marchand und Mulder zu Wiederholungen der Analysen veranlassten, räumte Liebig *) hinweg, indem er zeigte, wenn man das Salicin so zusammengesetzt annehme, dass es ein Atom Traubenzucker und ein Atom Saliretin enthalte, es aus C_{42} H_{58} O_{22} bestehen müsse.

Obgleich diese Formel am besten mit den Metamorphosen des Salicins im Einklang stand, so blieb doch ebenso wie in den verschiedenen Formeln, welche die oben genannten Chemiker aufstellten, etwas Gezwungenes darin, indem die Analysen nicht genau damit in Uebereinstimmung zu bringen waren, was Gerhardt **) zu neuen analytischen Forschungen veranlasste, aus denen er wiederum eine andere, aber nicht wahrscheinlichere Formel ableitete.

So stand es mit der Kenntniss des Salicins, als Piria ***) in Bezug auf die Zersetzbarkeit desselben eine der merkwürdigsten Entdeckungen machte, welche die organische Chemie aufzuweisen hat. Der Umstand, dass das Salicin durch Säuren in Saliretin und Zucker und, wie er bei weiterer Untersuchung fand, bei Behandlung mit concentrirter Salpetersäure in Kohlenstickstoffsäure und Oxalsäure, durch schmelzendes Kali in Salicylsäure und Oxalsäure, durch Chromsäure in Salicylwasserstoff, Kohlensäure und Ameisensäure verwandelt wurde, erregte die Idee, dass nicht ein und derselbe Körper zu gleicher Zeit so verschiedene Zersetzungsproducte liefern könne, die aus einander nicht ableitbar waren. Alles dieses deutete

---

*) Ann. der Pharm. XXX. 185.

**) Journal f. pract. Chemie XXV. 255. XXVIII. 84.

***) Ann. de Chim. et Phys LVI. 35.

vielmehr darauf hin, dass das Salicin aus zwei verschiedenen Körpern bestehe, von denen der eine Oxalsäure, Zucker, Kohlensäure, Ameisensäure, der andere aber Kohlenstickstoffsäure, Saliretin und Salicylwasserstoff lieferte.

Bei einem wiederholten Studium der Metamorphose des Salicins bemerkte er bald, dass das Saliretin nicht direct durch die Zersetzung des Salicins, sondern durch längere Einwirkung der freien Säure auf einen neuen, zuerst sich bildenden Körper entsteht, den er Saligenin benannt hat. Er erhielt das Saligenin durch Behandeln des Salicins mit Säuren, wenn er die Einwirkung unterbrach, ehe es in Saliretin verwandelt war und die Lösung, nachdem sie durch Kreide abgestumpft worden, mit Aether schüttelte, bei dessen Verdunstung es zurückbleibt, und erhielt es zweitens durch die Einwirkung der Synaptase auf das Salicin nach unten angegebener Methode.

Piria hat also dargelegt, dass das Salicin aus Zucker, gepaart mit Saligenin, besteht, von dem er ausserdem gezeigt hat, dass es, ohne seinen Platz als Paarling zu verlieren, durch chemische Reagentien verschiedene Verwandlungen erleiden kann. Er hat die Formel des Salicins endgültig festgestellt als eine Folge der Idee seiner Zusammensetzung. Es enthält:

Zucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
Saligenin	$C_{14}\ H_{8}\ O_{4}$
Salicin	$C_{26}\ H_{18}\ O_{14}$

Hiermit stimmen die Analysen Piria's genau überein, auch die früher gemachten, wenn sie nach dem seitdem berichtigten Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet werden.

Seit dieser Arbeit Piria's ist die Säurereihe der Salicylgruppe von den ausgezeichnetsten Chemikern vielfach durchforscht, und wir gewahren in ihr eine grosse Mannigfaltigkeit und Vollständigkeit der Reihen abgeleiteter Verbindungen, welche diese Gruppe zu einem Muster der Vielseitigkeit, welche ein Radikal in dem Wechsel seiner Verbindungen zeigen kann, macht.

Das Saligenin hingegen ist nicht wieder Gegenstand einer Untersuchung gewesen. Betrachten wir dasselbe nun etwas genauer in Bezug auf seine Zusammensetzung und sein Verhältniss zu verwandten Körpern, um zu erfahren, ob seine Untersuchung weniger interessante Aussichten bietet und worin diese scheinbare Vernachlässigung ihren Grund hat.

Das Saligenin, dessen Zusammensetzung $C_7 H_8 O_2$ ist, unterscheidet sich durch einen Mehrgehalt von 2 Aequivalenten Wasserstoff von der Salicylsäure $C_7 H_6 O_3$, die dafür ein Aequivalent Sauerstoff mehr enthält. Schon Gmelin vermuthete, da diese Verschiedenheit es ist, welche allgemein zwischen einer Säure und ihrem Alkohol stattfindet, dass das Saligenin der Alkohol der Salicylgruppe sei.

Es ist bekannt, dass eine Säure und ihr Alkohol zu demselben Gerhardt'schen Typus gehören und der Unterschied beider von einander nur das Radikal trifft, in welchem für zwei Aequivalente Wasserstoff im Alkohol ein Aequivalent Sauerstoff in der Säure substituirt ist. Daraus folgt, dass die Umsetzungen, welche, so lange das Radikal nicht zerstört wird, nur vom Typus abhängig sind, im Wesentlichen für beide dieselben sein müssen, wenn auch die Ausführung derselben durch die verschiedenen physikalischen Eigenschaften, welche das Radikal bedingt, nicht mit gleicher Leichtigkeit erreicht, ja manchmal gänzlich unmöglich gemacht wird. Wenn daher das Saligenin der Alkohol der Salicylreihe ist, so ist es wahrscheinlich, dass sich der typische Wasserstoff desselben durch Metalle, Säure- und Alkoholradikale, Halogene etc. ersetzen lasse, wie dies auch bei den Alkoholen allgemein der Fall ist. Ebenso wird ein Austausch des Sauerstoffs gegen Schwefel oder die Bildung eines Merkaptans möglich sein.

Die Betrachtung des Saligenins als Alkohol der Salicylreihe führt jedoch unmittelbar auf eine noch viel interessantere Beziehung.

Die neueste Arbeit von Piria *) über die Salicylsäure hat alle Zweifel an ihrer Bibasicität völlig beseitigt. Zu einer zweibasischen Säure gehört aber ein zweisäuriger Alkohol, also würde das Saligenin zweisäurig oder ein Glycolalkohol sein. Wenn demnach die Salicylgruppe in die Reihe der Glycole gehört, so würde man hierauf gestützt weiter schliessen und nach der dazu gehörigen einatomigen Körpergruppe suchen müssen. Aber, was kann überraschender sein, ein Blick auf die Benzoylgruppe legt es klar vor Augen, dass zwischen der Benzoyl- und Salicylgruppe der ganze interessante Zusammenhang der einatomigen zu den zweiatomigen Körpern anzutreffen ist. Die Benzoylreihe verhält sich zu der Salicylreihe in der Zusammensetzung ihrer Verbindungen genau, wie die einatomigen Körperreihen zu ihren Glycolen, wie in folgendem Schema nach einigen Haupttheilen vorgelegt ist.

$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\}$ isomer mit C_7H_6O

Benzaldehyd oder Bittermandelöl. — Saliretin oder Salicyläther.

$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\}O$ isomer mit $C_7H_6O_2$

Benzoesäure — Salicylige Säure (Salicylaldehyd?)

$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\}O$ — $\left.\begin{matrix} C_7H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2$

Benzylalkohol, einsäurig — Salicylalkohol oder Saligenin, zweisäurig.

$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\}O$: $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\}O$ = $\left.\begin{matrix} C_7H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2$: $\left.\begin{matrix} C_7H_4O \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2$.

Benzylalkohol — Benzoesäure — Saligenin — Salicylsäure.

Die Entwicklung der Gerhardt'schen Theorie überhaupt, die Entdeckung der zweisäurigen Alkohole durch Wurtz insbesondere, die Entdeckung der Bibasicität der Salicylsäure durch Piria, die des Benzylalkohols durch Cannizaro geben diese Beziehungen unmittelbar an die Hand. Jene Entdeckungen gehören

*) Ann. d. Chem. XCIII. 262.

aber der neuesten Zeit an und es kann daher nicht wundern, dass dieser Zusammenhang nicht schon früher erkannt ist und eine Untersuchung des Saligenins veranlasst hat, die dadurch nicht nur gerechtfertigt, sondern auch geboten ist.

Alles dieses sind jedoch nur Speculationen; gehen wir jetzt zu der Untersuchung selbst über, welche in der That daran erinnert, dass die Ideen leicht zu weit führen und die experimentelle Prüfung allein Gewissheit über eine Theorie verschafft.

Man kann die oben gestellten Fragen auf zwei verschiedenen Wegen verfolgen, indem man nämlich entweder synthetisch vom Benzylalkohol ausgehend, ein Glied der Salicylreihe herzustellen oder analytisch vom Saligenin ausgehend dessen Bibasicität nachzuweisen sucht. Jeder dieser Wege ist eine für sich abgesonderte Methode.

Was den ersteren betrifft, so will ich hier nur wenige Bemerkungen darüber machen. Es ist eine genaue Untersuchung von Limpricht und Wicke *) über die Darstellung eines Glycols der aromatischen Säurereihe vorhanden, — worin nachgewiesen wird, dass aus Chlorbenzol, welches Limpricht und Wicke als $\left.\begin{matrix}C_7H_6\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ betrachten, durch entsprechende Behandlung nur Bittermandelöl erhalten werde, dass also der Benzo-Glycolalkohol sogleich bei seiner Bildung in Bittermandelöl und Wasser zerfällt. Indess ist damit die Unmöglichkeit der Darstellung des Glycols der Benzoesäurereihe noch nicht bewiesen, da es nicht feststeht, ob das Chlorbenzol als $\left.\begin{matrix}C_7H_6\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ oder als $\left.\begin{matrix}C_7H_6Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$ anzusehen ist, für das Chlorelayl $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ ist schon bewiesen, dass es mit dem einfach gechlorten Chloräthyl $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$ nicht identisch ist. Wäre ebenso das

*) Ann. d. Chem. CI. 291.

Chlorbenzol als einfach gechlortes Chlorbenzyl zu betrachten, so würde es also das Radikal der Benzylgruppe enthalten und demnach auch nur Glieder dieser Gruppe liefern können. Das wahre Glycolchlorür $\left.\begin{matrix}C_7 H_6 \\ Cl_2\end{matrix}\right\}$ würde man aber erhalten, wenn man den Kohlenwasserstoff $C_7 H_6$, nachdem er abgeschieden, direct mit 2 Aequivalenten Chlor verbände.

Ich stellte zu dem Ende zunächst einfach gechlortes Toluol $C_7 H_7 Cl$ und aus diesem reinen Benzylalkohol dar, nach der Angabe von Cannizaro, durch Behandlung des Chlortoluols mit essigsaurem Kali und Verseifung des Benzylessigäthers mit weingeistigem Kali. Setzt man zu dem durch Rectificiren vollkommen gereinigten zwischen 205° bis 206° siedenden Benzylalkohol concentrirte Schwefelsäure, so scheidet sich ein fast weisser pulverförmiger Körper ab, der sich zu einem gelbgefärbten Harz vereinigt. Diesen Körper hat auch Cannizaro durch Einwirkung wasserentziehender Agentien auf Benzylalkohol erhalten und $C_7 H_6$ zusammengesetzt gefunden. Behandelt man dieses Harz mit Brom, so findet heftige Einwirkung Statt und man erhält ein Bromür in Form einer grauen cautschoucähnlichen Masse, welche sich mit benzoesaurem Silber in Bromsilber, freie Benzoesäure und ein hellroth gefärbtes Harz, welches keine Benzoesäure enthält, zerlegt. Das Harz ist leicht in Alkohol und Aether löslich, während das Bromür in Alkohol unlöslich, in Aether sehr schwer löslich ist. Wahrscheinlich ist jenes Harz Saliretin, es bedarf indess darüber noch genauerer Untersuchungen.

Weil die hierbei entstehenden Körper sämmtlich von harziger Beschaffenheit waren, deren Reindarstellung grosse Schwierigkeiten bot, so wandte ich mich zunächst zu der Untersuchung des Saligenins in der Hoffnung nach genauer Kenntniss desselben, das geeignetste Verfahren zu seiner synthetischen Bildung leicht aufzufinden. Es muss indess bemerkt werden, dass es noch zwei andere mit dem Saligenin isomere Körper giebt, das Orcin und das Guajacylhydrür, über deren Natur

noch wenig bekannt ist und deren Untersuchung zu interessanten Vergleichen mit dem Saligenin führen würde.

Sämmtlichen der nachstehenden Versuche ist das Princip zum Grunde gelegt, dass das Saligenin ein zweisäuriger Alkohol sei.

I.

Darstellung und Eigenschaften des Saligenins.

Man rührt nach Piria *) 50 Theile feingepulvertes Salicin mit 200 Theilen destillirtem Wasser zusammen und fügt dem Gemenge ungefähr 3 Theile nach der Vorschrift von Robiquet bereiteten Emulsins hinzu. Man bringt das Ganze in eine Flasche, schüttelt es um, setzt es in ein Wasserbad und erwärmt es darin bis zu einer Temperatur, welche 40° nicht übersteigen darf. Das Salicin zersetzt sich nach Maassgabe, als es sich auflöst und in zehn oder zwölf Stunden ist es vollständig in Saligenin und Traubenzucker verwandelt. Nach der gegebenen Vorschrift reicht das Wasser nicht hin, um alles Saligenin in Lösung zu erhalten und es scheidet sich deshalb ein grosser Theil desselben in Gruppen von kleinen rhomboedrischen Krystallen ab. Um auch noch den Rest zu erhalten, schüttelt man die von den Krystallen abgegossene Lösung mit dem gleichen Volumen Aether, wiederholt diess mehrmals und dampft dann die erhaltenen ätherischen Lösungen im Wasserbade ab Der nach dem Verdampfen bleibende Rückstand erstarrt nach dem Erkalten zu einer weissen blättrig krystallinischen, perlmutterglänzenden Masse. Man trocknet das Product zwischen zusammengelegtem Fliesspapier, löst es in einer kleinen Menge siedenden Wassers und lässt es ein zweites auch ein drittes Mal krystallisiren. Das Saligenin ist alsdann vollkommen rein.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVI. 37.

Erhitzt man die wässrige Lösung nach Abscheidung des Saligenins, so wird die Synaptase coagulirt. Nach vorsichtigem Abdampfen der wässrigen Lösung bleibt ein dicker süsser Syrup zurück, aus welchem sich nach einigen Tagen von selbst undurchsichtige warzenförmige Krystalle abscheiden. In Berührung mit Hefe fängt dieser Körper an zu gähren und besitzt ausserdem alle Eigenschaften des reinsten Traubenzuckers.

Die Darstellung des Saligenins durch Erwärmen des Salicins mit freien Säuren ist kein geeignetes Verfahren, da es unmöglich ist, zu verhindern, dass der grösste Theil des letzteren in Saliretin verwandelt wird, ehe alles Salicin zersetzt ist.

Das Saligenin besitzt ein verschiedenes Ansehen, je nach dem Lösungsmittel, aus welchem es krystallisirt. Wenn es aus einer sehr verdünnten Lösung krystallisirt, welche nicht bis zum Kochen und überhaupt möglichst wenig erwärmt ist, so stellt es sehr kleine stumpfe Rhomboeder ohne Combinationen dar.

Aus concentrirten Lösungen erhält man es in concentrisch vereinigten Büscheln, die keine deutliche Krystallform erkennen lassen.

Aus Alkohol und Aether krystallisirt es als strahlige Masse.

Am schönsten krystallisirt es aus Benzol. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheiden sich vollkommen klare oft zolllange an den Ecken abgerundete Blätter von rhomboedrischer Gestalt aus, die zu dünn sind, um ihre seitliche Begrenzung zu erkennen, die aber ganz flache Rhomboeder zu sein scheinen.

Das aus Wasser, Alkohol und Aether krystallisirte Saligenin ist undurchsichtig und von gelblicher Farbe, das aus Benzol erhaltene ist vollkommen klar und farblos.

Das Saligenin löst sich bei 22° in 15 Theilen Wasser (Piria); in siedendem Wasser dagegen löst es sich fast in jedem Verhältnisse. Seine wässrige Lösung ist etwas dickflüssig und schäumt beim Umrühren wie eine Albuminlösung. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich, letzterer entzieht es, wie oben gesagt worden, seiner wässrigen Lösung.

Von Benzol bedarf es bei 18 Grad 52,5 Theile zur Auflösung, in siedendem Benzol löst es sich fast in jedem Verhältnisse. Aus der in der Wärme bereiteten Benzollösung scheidet es sich beim Erkalten sehr voluminös aus, so dass dieselbe selbst durch sehr kleine Mengen von Saligenin zum Krystallbrei erstarrt.

Das spec. Gewicht ist schwierig zu bestimmen, da keine Flüssigkeit zu finden ist, in der es sich nicht löst. Am besten gelingt es in einer gesättigten Lösung in Benzol; ich fand es bei 25° = 1,1613 (Wass. = 1), das des Saliretins ist bei 25° = 1,1161. Das Salicin fand Piria = 1,4338 bei 26°.

Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht an der Luft, wenn es vollkommen trocken ist; eine Verflüchtigung ist kaum zu bemerken. Im luftleeren Raume neben Schwefelsäure verliert es kein Wasser, wohl aber ist eine geringe Verdunstung zu bemerken, denn man findet die Säure mit einem carmoisinrothen Häutchen überdeckt.

Feuchtes Saligenin verhält sich an freier Luft anders. Es tritt eine nicht unbedeutende Oxydation durch den Sauerstoff der Luft ein, indem sich Salicylige Säure erzeugt, die man sogleich an ihrem angenehmen Geruche erkennen kann und es sublimiren sich irisirende Blättchen. Sehr schön erhält man sublimirtes Saligenin auf folgende Weise. Saligenin wird in einem grossen Becherglase mit so viel Wasser übergossen, dass es nicht davon überdeckt wird und lose bedeckt an einen mässig warmen Ort gestellt. Nach einigen Wochen findet man die Wände des Gefässes ganz bekleidet von rhomboedrischen mit der Kante aufsitzenden Blättern, welche den prachtvollsten Farbenschiller zeigen. Diese Farbenerscheinung rührt aber nicht von einem Dichroismus des Saligenins her, sondern jedes Blättchen zeigt eine vollständige Farbenscale. Sie wird hervorgebracht durch die dünne Oelschicht von Salicyliger Säure, welche sich auf den Blättchen ausbreitet, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man das Saligenin anstatt des reinen Wassers mit Kalkwasser übergiesst. Alsdann erhält man fast farbenloses sublimirtes Saligenin, da sich die Salicylige Säure nicht

ausscheiden kann; auch verschwinden die Farben nach dem Austrocknen des Saligenins allmälig, weil dann die Bildung der Salicyligen Säure aufhört.

Beim Erhitzen schmilzt das Saligenin unter 100° zu einer farblosen durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Taucht man in die geschmolzene Masse ein Thermometer, so bleibt das Quecksilber während der ganzen Dauer der Erstarrung constant bei 82° (Piria). Erhöht man die Temperatur auf 140 bis 150°, indem man die Substanz in einem Oelbade erhitzt, so wird sie zähe und erstarrt dann beim Erkalten nur sehr langsam. Bei längerer Einwirkung der Hitze verwandelt sie sich endlich in ein bernsteingelbes durchsichtiges sprödes Harz, welches Saliretin ist.

Bei anhaltendem Kochen einer concentrirten wässrigen Lösung scheidet sich nach und nach ein gelbbraun gefärbter ölartiger Körper ab, der nach dem Erkalten lange flüssig bleibt, endlich aber zu einer wachsähnlichen undurchsichtigen Masse erstarrt. Dieser Körper ist schon von Piria bemerkt worden, aber keine Untersuchung damit angestellt. Derselbe ist Saligenin in einem amorphen Zustande, unter VII. 6. ist eine Analyse davon mitgetheilt. Es ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich, nach dem Verdunsten der Lösung erhält man es als klares Oel wieder. Nach Monate langem Stehen im Exsiccator nimmt es von einzelnen Centren ausgehend den krystallinischen Zustand wieder an.

II.

Versuche, welche die Darstellung eines Chlorürs betreffen.

1. Einwirkung des Phosphorsuperchlorids.

Die Einwirkung des Chlorphosphors auf Alkohol besteht bekanntlich darin, dass aus dem Alkohol die Gruppe HΘ auf-

tritt unter Bildung von Oxychlorid und Salzsäure, während Chlor mit dem Alkoholradical in Verbindung bleibt. Es war zu versuchen, ob die Wirkung des Chlorphosphors auf Saligenin eine analoge sei, also nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}\text{C}_7\,\text{H}_6\\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2 + 2\,\text{PCl}_5 = \text{C}_7\,\text{H}_6,\,\text{Cl}_2 + 2\,\text{P}\,\text{O}\,\text{Cl}_3 + 2\,\text{HCl}.$$

vor sich gehe.

40 grms. Phosphorchlorid wurden in eine tubulirte Retorte gebracht und 10 grms fein zerriebenes trocknes Saligenin zugesetzt. Es findet momentan, ehe man Zeit hat, die Substanzen durch einander zu mengen, unter starker Erhitzung heftige Reaction Statt.

Das Resultat dieser Einwirkung ist ein hellroth gefärbtes, sprödes undurchsichtiges Harz, welches sich in zusammengeballten Massen in der Retorte findet. In die Vorlage gehen Phosphoroxychlorid und Salzsäuredämpfe über. Andre flüchtige Producte sind nicht zu bemerken. Der grösste Theil des Chlorphosphors kommt nicht zur Wirkung und kann unverändert von dem Harze abdestillirt werden. Das Harz ist in Wasser und Alkohol nicht, in Aether zum geringsten Theile löslich. Beim Erhitzen bis 150° ändert es sich nicht, stärker erhitzt bräunt es sich und verkohlt endlich, wobei Carbolsäure auftritt.

Es wurde fein zerrieben, mit Wasser gewaschen, bis alles anhängende Oxychlorid entfernt war, ein Theil bei 130° im Luftbade getrocknet, bis das Gewicht constant blieb, und analysirt.

0,1875 lieferten Kohlensäure = 0,4855
Wasser = 0,0935
0,4420 lieferten Chlorsilber = 0,0410.

	gef.	Saliretin	ber.		ber.
C	70,61	C_7	79,24	C_7	52,1
H	5,51	H_6	5,66	H_6	3,8
Cl	2,29	O	15,10	Cl_2	44,1
O	21,59		100,00		100,00
	100,00				

Der erhaltene Körper muss daher als ein Gemisch von Saliretin mit einer kleinen Menge einer Chlorverbindung angesehen werden. In der Hauptsache wird der Vorgang durch die Gleichung ausgedrückt:

$$C_7H_8O_2 + PCl_5 = C_7H_6O + POCl_3 + 2HCl.$$

Obgleich der Körper nur sehr wenig Chlor enthält, so ist dessen Anwesenheit doch ein Fingerzeig, dass die Bildung eines Chlorürs auf diesem Wege möglich ist und nur die harzige und starre Beschaffenheit dieses Saliretins die weitere Einwirkung des Chlorphosphors zu hindern scheint. Ich stellte daher noch weitere Versuche damit an.

5 Grm. des sehr fein gepulverten und getrockneten Saliretins werden in einer erwärmten Reibschale mit 10 Grm. Phosphorchlorid innig gemischt, das Gemenge in eine starke Glasröhre gefüllt, zugeschmolzen und im Oelbade erhitzt. Bei 150° verflüssigt sich der Inhalt theilweise, nach zwölfstündiger Einwirkung bei dieser Temperatur stellt er nach dem Erkalten grösstentheils eine röthliche Harzmasse, die mit Krystallen von Chlorphosphor angefüllt ist, dar, ausserdem bemerkt man als Zeichen, dass Einwirkung stattgehabt hat, eine farblose Flüssigkeit von Phosphoroxychlorid. Die Röhre wird in eine dicke Papierlage gewickelt (versäumt man dies, so geht Alles verloren), denn beim Oeffnen wird durch das mit Explosion entweichende Oxychlorid die Röhre zertrümmert. Das Ganze wird in einer Porcellanschale mit Wasser übergossen, um das überschüssige Phosphorchlorid zu entfernen. Man hat alsdann ein weisses, amorphes Pulver am Boden der Schale liegen, das sich leicht von den Glassplittern abschlämmen lässt. Es wird nach vollständigem Auswaschen auf einem Filter in gelinder Wärme getrocknet. Es ist unlöslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, concentrirter Essigsäure. Beim Erhitzen in der Glasröhre erzeugen sich brenzliche Producte und Salzsäure.

Um diesen Körper beurtheilen zu können, wurde eine Chlorbestimmung vorgenommen.

0,2720 Grm. Substanz lieferten Chlorsilber 0,1570 Grm. = 14,27 Proct. Chlor. $C_7 H_6 Cl_2$ enthält 44,10 Proct. Chlor.

Obgleich dieser Chlorgehalt den eines Aequivalents noch nicht erreicht, so sieht man doch, dass ein weiterer Theil des Saliretins verändert worden und der Körper schon beinahe zur Hälfte in Chlorür verwandelt sein muss, dessen Trennung aber wegen der gänzlichen Unlöslichkeit nicht zu bewerkstelligen ist. Indessen ist nun Grund vorhanden, die Umwandlung durch fortgesetzte Behandlung mit Phosphorchlorid vollständig zu erreichen.

Das Product wird auf dieselbe Weise wieder mit Chlorphosphor eingeschlossen und mehre Tage im Oelbad auf 150° erhitzt. Die Mischung bildet in der Hitze ein undurchsichtiges, dünnflüssiges, gelb gefärbtes Liquidum, das beim Erkalten wieder fest wird. Es ist viel Oxychlorid gebildet worden, welches beim Oeffnen mit heftigem Schlage entweicht. Das Product scheint von Aether angegriffen zu werden, gleicht aber im Verhalten gegen andere Lösungsmittel wie im Ansehen dem durch einmaliges Einschmelzen gewonnenen. Das Volumen ist vermehrt worden.

Die Chlorbestimmung lieferte aus 0,2710 Grm. Substanz 0,378 Grm. Chlorsilber = 34,50 Proct. Chlor.

Nach diesem Resultate wurde die Operation des Erhitzens in der zugeschmolzenen Röhre sofort wiederholt. Der Inhalt ist in der Hitze eine vollkommen klare, gelbe Flüssigkeit, die nach dem Erkalten die merkwürdige Erscheinung zeigt, nicht wieder fest zu werden, sondern ein klares, gelbes Oel darstellt. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass die Glasröhren so stark genommen wurden, dass keine Zertrümmerung mehr möglich war. Giesst man das Oel in Wasser, so bleibt es unverändert und liegt wie Quecksilber am Boden des Gefässes. Um sicher zu sein, dass die Einwirkung vollendet sei, wiederholte ich die Behandlung mit Chlorphosphor sogleich noch einmal. Es bildete sich dieses Mal nur wenig Oxychlorid und war keine Veränderung des Oeles zu bemerken.

Bemerkenswerth ist, dass das Oel von Aether leicht gelöst wird, während das nach der zweiten Behandlung erhaltene Product noch vollkommen unlöslich war. Um es zu reinigen, wird es mit Wasser geschüttelt, bis es keine saure Reaction mehr zeigt, in Aether gelöst und das nach dem Verdunsten zurückbleibende Oel im Luftbade bei 110° bis 120° getrocknet. Es nimmt wenig, aber lange an Gewicht ab und wird endlich, wenn es trocken ist, beim Erkalten wieder fest, ein klares, sprödes Harz darstellend. Stärker erhitzt, wird es zerstört.

Die Analyse lieferte aus:

0,2235 Grm. Kohlensäure = 0,2715, Wasser = 0,0225
0,1370 „ Chlorsilber = 0,3645

C	33,12	7	C
H	1,11	2,81	H
Cl	65,81	4,69	Cl
	100,04		

Die Analyse zeigt, dass der Sauerstoff vollständig eliminirt und ein Körper resultirt ist, der fast 5 Aeq. Chlor enthält. Derselbe ist offenbar ein Gemenge von in verschiedenem Grade gechlorten Producten. Setzt man $C = 7$, so erhält man die Formel $C_7 Cl \left\{ \begin{matrix} H \\ \end{matrix} \right. 5{,}5\, Cl_2$, die sich der Zusammensetzung $C_7 H_6 Cl_2$, worin ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor ersetzt ist, nähert.

Die Zersetzung kann durch die Gleichungen ausgedrückt werden:

$$C_7 \begin{matrix} H_6 \\ H_2 \end{matrix} \Big\} O_2 + P Cl_5 = C_7 H_6 Cl_2 + P O Cl_3$$

$$C_7 H_6 Cl_2 + x P Cl_5 = C_7 \overset{H}{} Cl \Big\} 6\ Cl_2 + x P Cl_3 + x H Cl.$$

Es ist merkwürdig, dass das Phosphorchlorid auf einen sauerstofffreien Körper noch eine Wirkung ausübt, was aber doch schon mehrfach beobachtet ist.

Es sind im Saliretin der Sauerstoff einerseits, ein Theil des Wasserstoffs andererseits durch Chlor substituirt worden. Das Chlor kann im entstandenen Producte mithin auch nicht

eine und dieselbe Rolle spielen; es ist vielmehr wahrscheinlich, dass das für den Sauerstoff eingetretene typische Eigenschaften besitzt, während das für Wasserstoff eingetretene sich im Radikal befindet. Wenn dies der Fall ist, so muss bei der Einwirkung von Silbersalzen das typische Chlor leichter austreten. Ich stellte, um hierüber Gewissheit zu erlangen, folgenden Versuch an: 0,1350 grms. wurden in Aether gelöst, essigsaures Silber im Ueberschuss zugesetzt, das Gemenge in eine Glasröhre eingeschmolzen und 36 Stunden im Wasserbad auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit wurde die Röhre geöffnet, der Niederschlag mit Aether ausgewaschen, der Rückstand mit conc. Salpetersäure digerirt. Es bleibt Chlorsilber zurück, welches durch Lösen in Ammoniak, Verdunsten des Ammoniaks und Fällen mit Salpetersäure gereinigt wird.

Chlorsilber = 0,123 = 22,54 Proc. Chlor, die Formel $\left.\begin{matrix}C_7 H_{2,81} Cl_{2,69}\end{matrix}\right\} Cl_2$ verlangt, wenn zwei Aequivalente Chlor ausgetreten wären 28,02 Proc.

Dieses Resultat, dass nur ein Theil des Chlors sich in der Wärme von 100° mit Silberacetat umsetzt, bestätigt, dass das Chlor verschieden fest gebunden ist. Da hier ein Gemenge verschieden gechlorter Producte vorliegt und daher das Aequivalent nur ungefähr ermittelt werden kann, so sind auch keine genaue Resultate möglich, doch kann darüber wohl kein Zweifel sein, dass in dem Körper für 1 Aeq. Sauerstoff 2 Aeq. Chlor enthalten sind, welche durch Silbersalze wieder ausgetauscht werden können. Das vom Silberniederschlag abfiltrirte aetherische Filtrat, hinterlässt beim Verdunsten an freier Luft, chlorhaltiges gelbes Harz, welches sich wie Saliretin verhält, und freie Essigsäure.

Bietet das Chlorür auch manches Interessante, so ist es wegen seiner schwierigen Darstellungsweise und unbestimmten Zusammensetzung, doch nicht geeignet, um als Ausgangspunkt für die Herstellung anderer Verbindungen zu dienen. Auch

zeigt der Versuch mit essigsaurem Silber, dass das Saliretin zu Säuren keine grosse Verwandtschaft hat.

2. Einwirkung des freien Chlors.

Leitet man nach Piria in eine Lösung von Saligenin Chlorgas ein, so trübt sie sich und setzt einen flüssigen gelblich harzähnlichen Körper ab, zu dessen weiterer Veränderung die Flüssigkeit öfter geschüttelt werden muss, damit er sich aufschlämmt und der Wirkung des Chlors besser ausgesetzt ist. Die Flüssigkeit bekommt einen Gehalt an Salzsäure und ihre Temperatur erhöht sich. Zuletzt bildet sich ein voluminöser farbloser krystallinischer Niederschlag und der flüssige Körper verwandelt sich in eine orangegelbe krystallinische Masse. Der farblose Körper ist das Hauptproduct und der gelbe ist ein Gemenge von diesem mit einem röthlichen ölähnlichen Körper. Um den farblosen von diesem rein zu bekommen, löst man ihn in concentrirter Schwefelsäure und destillirt, wobei der ölige zersetzt wird unter Entwicklung von HCl und SO_2. Er wird dadurch als krystallinische durchscheinende Masse erhalten, er schmilzt bei 58°, siedet bei 250° und destillirt über. Seine Zusammensetzung $C_6 H_3 Cl_3 O$ weist aus, dass er Trichlorcarbolsäure ist.

Trocknes Chlorgas verändert das Saligenin unter Entwicklung von salzsaurem Gas in gelbes Harz, das ohne Zweifel Saliretin ist und durch längere Einwirkung in eine rothe wieder flüssig werdende Masse.

3. Einwirkung trockner Salzsäure.

Trocknet man Saligenin neben Schwefelsäure bis das Gewicht constant ist und bringt es in einem Schiffchen in eine Glasröhre, durch welche man einen Strom trocknen Salzsäuregases leitet, so wird das Saligenin augenblicklich unter Aufschäumen in ein rosenrothes Harz verwandelt und die Glas-

röhre beschlägt sich hinter dem Schiffchen mit Wassertropfen; der grösste Theil des Wassers bleibt jedoch in der porösen spröden Harzmasse eingeschlossen und entweicht erst beim langen Trocknen im Luftbade unter Zurücklassung von reinem Saliretin.

$$C_7 H_8 O_2 = C_7 H_6 O + H_2 O.$$

Eine tiefergreifende Wirkung übt die Salzsäure auf das Saligenin nicht aus. Das mit Salzsäure erzeugte Saliretin ist unlöslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen über 150° fängt es an sich braun zu färben und verkohlt bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Carbolsäuredämpfen. Mit Kali gekocht wird es gallertartig und löst sich endlich darin auf, durch Säuren, selbst Kohlensäure wieder fällbar.

III.

Versuche zur Darstellung eines zusammengesetzten Aethers des Saligenins auf directem Wege.

1. Einwirkung der Essigsäure.

Eine der einfachsten Arten, um die Aether der schwächeren Säuren darzustellen, besteht darin, dass man den Alkohol damit erhitzt unter Zusatz einer stärkeren Säure z. B. Schwefelsäure oder Salzsäure.

In einer Retorte wurden 5 grms. Saligenin mit Eisessig übergossen. Es löst sich ohne Erwärmung zu einer gelblichen Flüssigkeit auf. Durch die Lösung wird ein Salzsäurestrom geleitet, wodurch Erwärmung eintritt, gegen die man den Inhalt durch Einsetzen der Retorte in kaltes Wasser schützt. Nach und nach färbt sich die Flüssigkeit dunkler, zuletzt blutroth unter Abscheidung einer ebenso gefärbten pulverförmigen Substanz. Sie verhält sich wie folgt.

Beim Verdampfen im Exsiccator neben Aetzkalk entweichen die Essig- und Salzsäure vollständig und es bleibt ein rothes

durchscheinendes Harz zurück, welches sich in Essigsäure unverändert wieder auflöst, von Alkohol und Aether leicht und vollständig gelöst wird. Setzt man zu der einen oder andern Lösung Wasser, so wird sie gefällt und der flockige Niederschlag ballt sich sogleich harzig zusammen. Es ist also durch diese Operation im Wesentlichen nur Saliretin gebildet worden. Auszumitteln wie der rothe Körper, welcher sich ausscheidet, zusammengesetzt ist, bot zu wenig Interesse; er löst sich in Kalilauge zu einer tief violetten Flüssigkeit und fällt durch Säuren harzig wieder nieder.

Offenbar ist bei dem obigen Versuche die Salzsäure die Veranlassung zur Bildung des Saliretins und man sieht daraus, dass starke unorganische Säuren bei diesen Versuchen vermieden werden müssen. Ich modificirte daher den Versuch, indem ich statt Eisessig und Salzsäure Essigsäureanhydrid anwandte.

5 grms. Saligenin wurden mit 5 grms. Essigsäureanhydrid, welches frisch mittelst Chloracetyl und wasserfreiem essigsauren Natron bereitet worden war, in eine Glasröhre gebracht, zur Verflüssigung etwas absoluter Aether zugesetzt, zugeschmolzen und 12 Stunden der Temperetur von 100° ausgesetzt. Die Lösung ist nach dieser Zeit etwas dickflüssig geworden; eine weitere Veränderung ist nicht zu bemerken. Oeffnet man und destillirt den Aether ab, so bemerkt man einen starken Essigsäuregeruch. Neben Aetzkalk im Exsiccator entweicht die Essigsäure und man behält einen fast farblosen klaren Rückstand von Saliretin. Da das so gewonnene Saliretin besonders rein ist und noch keine genügende Analysen darüber vorliegen, so machte ich einige Verbrennungen in Sauerstoffgas.

I.	0,1503	lieferten	Kohlensäure	= 0,4300
		„	Wasser	= 0,0810
II.	0,1620	lieferten	Kohlensäure	= 0,4600
		„	Wasser	= 0,0865
III.	0,2715	lieferten	Kohlensäure	= 0,7745
		„	Wasser	= 0,1375

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
C_7	79,24	78,02	77,44	77,80
H_6	5,66	5,98	5,93	5,70
O	15,10			
	100,00			

Von diesen Analysen ist zu bemerken, dass sie der berechneten Zusammensetzung weit näher kommen, als die bisher bekannt gewordenen. Sie zeigen das Uebereinstimmende, dass der Kohlenstoff zu niedrig, der Wasserstoff zu hoch gefunden ist, was in der schweren Verbrennlichkeit und Austreibung des Wassers seinen Grund hat, man darf indess beim Trocknen die Temperatur nicht über 150° steigern, weil dann schon theilweise Versetzung, wie an der Braunfärbung wahrzunehmen, eintritt. Jede Probe wurde für sich getrocknet, bis die Gewichtsabnahme unmerklich war.

Die Einwirkung des Anhydrids geschieht nach der Gleichung:

$$C_7 H_8 O_2 + \left.\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_3 O \end{matrix}\right\} O = C_7 H_6 O + 2 \left.\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Der obige Versuch zeigt daher, dass ein Essigsäure-Aether des Saligenins nicht existirt oder sogleich bei seiner Bildung durch das auftretende Wasser in Essigsäure und Saliretin zerlegt wird, da die Affinität des Essigsäureradikals zum Wasser sehr gross ist und das Saligenin sich zu leicht in Saliretin und Wasser spaltet. Das deutet aber andererseits auch an, dass man mit schwächeren sanftwirkenden Säuren vielleicht eher zum Ziele kommen werde. Die Salicylsäure schien mir, da sie ausserdem zweibasisch ist, besonders für diesen Zweck geeignet.

2. Einwirkung der Salicylsäure.

5 grms. Saligenin werden in absolutem Alkohol gelöst und 6 grms. Salicylsäure hinzugefügt, die klare Lösung in eine Re-

torte gebracht und mit aufgesetztem Kühlrohr einen Tag lang bis zur Siedhitze des Alkohols erwärmt und sich dann selbst überlassen. Am andern Tage waren keine Krystalle ausgeschieden, ein Tropfen der Flüssigkeit in Wasser gegossen blieb zuerst ölig, erstarrte aber gleich darauf zur krystallinischen Masse, die einen dem Gaultheriaoel ähnlichen Geruch und sehr brennenden Geschmack besass, was weder eine Eigenschaft des Saligenins noch der Salicylsäure ist. Der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand neben Schwefelsäure im Exsiccator der Krystallisation überlassen. Durch Abpressen und Umkrystalliren erhielt ich farblose nadelförmige Krystalle, die zwar der Salicylsäure sehr ähnelten, von denen aber, da das Verhalten in Ungewissheit liess, ob dieselben reine Salicylsäure oder eine Verbindung mit Saligenin seien, eine Elementaranalyse gemacht wurde.

0,2168 lieferten Kohlensäure = 0,4840
„ Wasser = 0,0883

	gefunden	berechnet
C_7	60,89	60,87
H_6	4,52	4,35
O_3	34,69	34,78
	100,00	100,00

Da die Krystalle durch die Analyse als reine Salicylsäure sich auswiesen, so wurde die Mutterlauge weiter untersucht; sie stellte ein dickflüssiges röthliches wohlriechendes Oel dar, verwandelt sich beim Erhitzen über 100° zuletzt in ein festes Harz, welches sich wie Saliretin verhält. Es ist daher klar, dass das Oel nichts weiter als ein Gemenge von Saliretin mit etwas Salicylsäureäthyläther, durch die Einwirkung der Salicylsäure auf den Aethylalkohol gebildet, war. Bemerkenswerth ist, dass die Salicylsäure das Saligenin in Wasser und Saliretin spaltet, ohne eine Verbindung einzugehen. Man kann dieses auch wahrnehmen, wenn man Salicylsäure mit Saligenin unter 100° zusammenschmilzt. Letzteres wird dadurch sehr

bald in Harz verwandelt unter Abgabe von Wasser, während Saligenin für sich im Wasserbade geschmolzen unverändert oder wenig verändert wieder erstarrt. Die Einwirkung muss daher durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_7 H_8 O_2 + C_7 H_6 O_3 = C_7 H_6 O + H_2 O + C_7 H_6 O_3.$$

Es scheint hiernach, als ob eine Verbindung hervorgebracht wird, die im Entstehungsmomente mit dem gebildeten Wasser eine inverse Zersetzung erleidet, was die Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C_7 H_6 \\ C_7 H_4 O \end{matrix}\right\} O_2 + H_2 O = C_7 H_6 O + \left.\begin{matrix} C_7 H_4 O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

ausdrückt.

Mag man annehmen, dass der zusammengesetzte Aether sogleich zerfällt oder sich gar nicht bildet, so geht doch aus den angeführten Versuchen hervor, dass man durch directe Vereinigung des Saligenins mit Säuren überhaupt keinen Aether erzeugen kann.

Ich erwähne noch einiger Versuche, die sich hier am nächsten anschliessen.

3. Verhalten des Salicins gegen Gerbsäure bei der Gährung.

Da sowohl die Gerbsäure, als das Salicin als Glucoside anzusehen sind und sich durch Gährung jenes in Zucker und Saligenin, diese in Zucker und Gallussäure spalten, so schien es mir wissenswerth, ob sich die Gallussäure als Säure gegen das Saligenin, in dem Momente, wo sie sich vom Zucker trennen, als Basis verhalte.

10 grms. Gerbsäure, welche Galläpfelferment enthält, werden in Wasser gelöst und mit einer concentrirten warm bereiteten Lösung von 13 grms. Salicin vermischt, der Mischung 1 bis 2 grms. reinen gummiartigen Emulsins hinzugefügt und so vorbereitet im verschlossenen Kölbchen sechs Wochen einer mässigen Wärme überlassen.

Nach Verlauf dieser Zeit fand sich am Boden des Ballons eine Gruppe grosser wohlausgebildeter Krystalle mit schönen

Prisma-, Domen- und Pinakoidflächen, die sich gegen Reagentien wie Salicin verhielten, von denen ich jedoch, da es wegen ihrer Reinheit an sich von Interesse war, zur Sicherheit eine Verbrennung in Säurestoffgas anstellte.

0,2002 lieferten Kohlensäure = 0,4020
„ Wasser = 0,1152

	gefunden	berechnet
C_{26}	54,76	54,55
H_{18}	6,40	6,29
O_{14}	38,84	39,16
	100,00	100,00

Die Mutterlauge wird mit noch etwas Emulsin versetzt, einige Zeit hingestellt, dann im Wasserbade zum Syrup verdunstet, aus dem zuerst Salicin, später blättrige und nadelförmige Krystalle ausgeschieden werden. Die ersteren sind Saligenin, die letzteren wahrscheinlich Gallussäure, die grössere Menge der Gerbsäure ist aber nicht verändert. Das Ganze ist in Wasser löslich und also kein Saliretin gebildet worden. Bemerkenswerth ist, dass die Gegenwart der Gerbsäure die Einwirkung des Emulsins auf das Salicin erschwert, andre Säuren z. B. verdünnte Essigsäure verhalten sich jedoch ganz ähnlich.

4. Verhalten gegen Salicylige Säure.

Da sich die Salicylige Säure wie ein Aldehyd verhält und Aldehyde sehr verschiedenartige Verbindungen eingehen, so stellte ich den folgenden Versuch an.

30 grms. Salicin werden mit dem gleichen Gewichte zweifach chromsauren Kalis vermengt und in einer Retorte mit 360 Theilen Wasser und 40 Theilen Schwefelsäure übergossen, gelinde erhitzt, bis die Entwicklung von Kohlensäure vorüber ist und dann destillirt. Die sich unter einer Wasserschicht in der Vorlage abscheidende Salicylige Säure wird von dem Wasser

getrennt, zu gleichen Aequivalenten mit Saligenin gemischt und in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erhitzt. Nach 12stündiger Einwirkung ist der Inhalt der Röhre noch vollkommen klar, bei längerem Erhitzen aber trübt sich die Lösung anfangs milchig, später Tropfen bildend, die von ausgeschiedenem Wasser herrühren. Nach achttägiger Einwirkung wird die Röhre geöffnet, der Inhalt in Alkohol gelöst und die Lösung verdunstet. Es bleibt ein öliger Rückstand, aus dem man die Salicylige Säure durch Abdestilliren wiedergewinnen kann, und in der Retorte beibt ein schönes Colophonium zurück.

5. Verhalten gegen Carbolsäure.

Zum Schluss liess ich noch die Carbolsäure aus dem Grunde einwirken, weil dieselbe grosse Neigung hat, sich mit Basen zu vereinigen, ohne doch eine Säure zu sein. Ich hoffte dadurch die Bildung eines Phenyläthers zu bewirken nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_7\,H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2\,C_6\,H_6\,O = \left.\begin{matrix} C_7\,H_6 \\ (C_6\,H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2\,H_2\,O.$$

Lässt man die beiden Alkohole zu Aequivalenten vereinigt auf einander wirken, so löst sich das Saligenin in der Carbolsäure beim Erwärmen auf und diese Lösung ändert sich nicht, wenn man sie fortgesetzt im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten stellt sie einen dickflüssigen klaren braunen Syrup vor, welcher in Alkohol gelöst nach dem Verdunsten an freier Luft keine Krystalle abscheidet. Destillirt man, so geht die Carbolsäure über und hinterlässt einen schwarzen verkohlten Rückstand.

Der Phenylalkohol scheint keine einfache Lösung des Saligenins zu bewirken, da sich beim Erkalten nichts wieder ausscheidet, man hat seine Einwirkung deshalb als eine Saliretinbildung anzusehen.

Sieht man auf die Resultate dieser Versuchsreihe zurück und fragt, was dieselben für die Theorie ergeben, so muss man zu folgendem Resultate kommen.

Während einsäurige Alkohole durch eine gleiche Behandlung in zusammengesetzte Aether verwandelt sein würden und dieses ebenfalls für die bisher bekannten Glycolalkohole gilt, zeigt sich bei dem Saligenin die Eigenschaft durch Säuren jeder Art in einen Körper, der zum Alkohole sich verhält, wie dessen Aether und in sich abscheidendes Wasser, welches je nach der Art des Reagenzes mit diesem in Verbindung tritt oder frei bleibt, gespalten wird. Wenn daher das Saliretin als Aether des Saligenins betrachtet wird, wie es die Zusammensetzungsdifferenz um $H_2\,\Theta$ rechtfertigt, so zeigt es in Bezug auf sein Verhalten durch den Mangel der Fähigkeit, sich im Momente seiner Bildung mit den Säuren zu verbinden, eine Abweichung von allen Aethern, die bisher bekannt sind. Bedenkt man aber, dass das Saligenin nur als zweisäuriger Alkohol der aromatischen Säurereihe betrachtet werden kann, von denen noch kein analoges Glied entdeckt ist, dass aber zweiatomige Verbindungen überhaupt grosse Neigung haben, sich unter Abgabe von $H_2\,\Theta$ zu spalten, z. B.

$$\left.\begin{matrix} \text{C}_4\,H_4\,\Theta_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2 = \text{C}_4\,H_4\,O_2,\ \Theta + H_2\,\Theta.$$

Bernsteinsäure spaltet sich beim Erhitzen sowohl, wie mit Chlorphosphor ganz analog, — wie das Saligenin in Aether und Wasser, — in Anhydrid und Wasser; so kann die Indifferenz des Saliretins jene Annahme nicht widerlegen, dass es als der wahre Aether zu betrachten sei, vielmehr kann diess Verhalten gar nicht auffallen, sobald man seine physikalische Beschaffenheit und seine grosse Beständigkeit berücksichtigt.

IV.

Versuche zur Darstellung einer gepaarten Säure.

1. Einwirkung concentrirter Schwefelsäure.

Schon Piria hat angegeben, dass concentrirte Schwefelsäure dem Saligenin eine intensiv rothe Farbe ertheilt. Da zu

erwarten war, dass die rothe Flüssigkeit eine gepaarte Schwefelsäure enthielt, indem die Schwefelsäure nach der Gleichung wirkte:

$$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 + \left.\begin{matrix}\text{SO}_2\\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2 = \left.\begin{matrix}\text{SO}_2\\ \text{C}_7\text{H}_6\end{matrix}\right\}\text{O}_2 + 2\,\text{H}_2\text{O},$$

so wurde folgender Versuch vorgenommen. Man versetzt 5 grms. Saligenin mit der genügenden Menge concentrirter Schwefelsäure und trägt für Abkühlung Sorge, wenn es sich zu stark erwärmen sollte, damit keine Schwärzung eintritt. Die scharlachrothe Lösung wird ohne vorhergegangene Verdünnung, weil sich dadurch etwas ausscheiden würde, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, wodurch sie sich in eine feste ganz weisse Masse verwandelt. Wird die überschüssigen kohlensauren Baryt enthaltende Masse mit Alkohol digerirt, vom Barytniederschlage abfiltrirt und der Alkohol verdunstet, so bleibt in der Schale kein merklicher Rückstand, der Alkohol enthielt kein Bariumsalz aufgelöst. Setzt man vor der Sättigung mit Baryt Alkohol zu der Lösung, so fällt ein brauner flockiger Körper nieder, und der Alkohol behält nichts davon in Lösung. Der Versuch beweist, dass die Lösung des Saligenins in concentrirter Schwefelsäure keine mit Salicyl gepaarte Säure enthält.

2. Verhalten gegen Phosphorsäureanhydrid.

Phosphor wird in trockner Luft unter einer Glasglocke verbrannt, der Schnee mit Saligenin gemengt und schnell in ein verschliessbares Gefäss gebracht. Das Gemenge nimmt einen rothen Schein an, aber bleibt im Uebrigen unverändert, sobald man aber auf 60° bis 70° erwärmt, so ballt es sich zusammen und bildet eine feste rosenrothe Masse. Ein Theil derselben wird mit Wasser übergossen, wodurch sich flockiges Saliretin abscheidet, welches in Alkohol und Aether viel schwerer löslich ist, als das mit verdünnten Säuren dargestellte. Das Uebrige wird mit Alkohol übergossen, mit Kreide gesättigt, abfiltrirt und verdunstet. Es bleibt eine emailartige Masse von

fleischrother Farbe, die aus Saliretin und etwas Phosphorsäure besteht, welche beim Neutralisiren ungesättigt geblieben ist. Der Vorgang wird durch die Gleichung

$$3\ C_7 H_8 O_2 + P_2 O_5 = 2 \left.\begin{matrix} PO \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3 + 3\ C_7 H_6 O$$ wiedergegeben.

Die Versuche mit Schwefel- und Phosphorsäure lassen keinen Zweifel über das Verhalten des Saligenins in Bezug auf seine Fähigkeit mit jenen Aethersäuren zu erzeugen, so dass es überflüssig schien noch andre Wege zu deren Bildung einzuschlagen. Bemerkenswerth ist die Verschiedenheit der Wirkung beider Säuren, indem die Phosphorsäure nur Saliretin, welches in die alkoholische Lösung übergeht, erzeugt, wobei zu erinnern ist, dass diese Wirkung analog derjenigen ist, welche die wasserfreie Phosphorsäure auf 2basische Säuren hervorbringt, aus denen sie Anhydride erzeugt; die Schwefelsäure hingegen tiefer eingreift vielleicht nach der Gleichung:

$$C_7 H_8 O_2 + \left.\begin{matrix} SO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = C_7 H_4 + 2\ H_2 O + S H_2 O_4.$$

V.

Versuche zur Darstellung von Verbindungen des Saligenins mit Metallen und Metalloxyden.

Es liegt am nächsten, da der Wasserstoff im Saligenin nicht durch organische Säureradikale vertretbar ist, zu versuchen, ob er gegen Metalle ein anderes Verhalten zeigt. Im Allgemeinen lässt sich bekanntlich der typische Wasserstoff des Alkohols durch Alkalienmetalle ersetzen.

1. Einwirkung von Natrium.

Man stellt zunächst reinen Aether dar, indem man käuflichen Aether wiederholt mit kleinen Mengen Wasser schüttelt, um ihn von Weingeist zu befreien, ihn mit Chlorcalcium ent-

wässert und so lange mit blankem Natrium in Berührung lässt bis keine Spur einer Einwirkung mehr bemerkbar ist, dann von dem Natrium abdestillirt und sogleich das vorher sehr anhaltend bei 50° getrocknete Saligenin darin auflöst. Fügt man zu einer solchen vollkommen von jeder Spur von Wasser befreieten Lösung, ein Stückchen Natrium, so tritt sogleich Wasserstoffentwicklung ein, das Natrium wird aufgelöst, indem sich in demselben Maasse, als es verschwindet, ein weisser pulverförmiger Körper abscheidet. Man setzt so lange neues Natrium hinzu, als es noch aufgenommen wird und unterstützt zuletzt die Reaction durch Einstellen des Gefässes in warmes Wasser, nachdem ein aufsteigendes Kühlrohr angesetzt worden ist. Ist die Reaction beendet, so spült man den Niederschlag auf ein Filter, nimmt die letzte nicht ganz verbrauchte Natriumkugel heraus, wäscht einige Male mit wasserfreiem Aether nach, wobei der Niederschlag immer vom Aether bedeckt bleiben muss, presst das Filter, nachdem es abgetropft ist, zwischen zwei Lagen Fliespapier und bringt den Inhalt schnell in ein gut verschliessbares Glas.

Das Verhalten des gewonnenen grauweissen Pulvers ist folgendes. An freier Luft bleibt es nur wenige Minuten unverändert, dann zieht es Feuchtigkeit an, wird schmutzig grau und zerfliesst zuletzt zu einer gelben Flüssigkeit. In Alkohol und Wasser löst es sich zur stark alkalischen Flüssigkeit, aus der durch Kohlensäure das Natron ausgefällt wird und im Filtrate bleibt amorphes Saligenin zurück. Unter dem Mikroscop stellt die Verbindung ovale Kügelchen ähnlich den Stärkekörnern dar.

Vor allem ist es wichtig, zu constatiren, dass der Körper kein Gemenge von Saliretin mit Natron ist. Da in der ätherischen Lösung weder Wasser noch Weingeist enthalten war, so konnte das entwickelte Wasserstoffgas nur aus dem Saligenin genommen werden. Da durch das Natrium der Wasserstoff entbunden wird und in demselben Maasse das Natrium verschwindet, so geht hier eine unmittelbare Substitution vor sich.

Da endlich das ätherische Filtrat beim Verdampfen keinen Rückstand lässt, so kann der Körper kein Saliretin enthalten, welches von Aether mit Ausnahme des stark erhitzten mit Leichtigkeit gelöst wird. Daraus ergiebt sich schon von vornherein, dass der Niederschlag eine Verbindung von Saligenin mit Natrium weniger Wasserstoff sein muss.

Die Natronbestimmung lieferte aus bei 110° bis 120° getrockneter Substanz

aus 0,4505 grms. 0,1225 schwefs. Natron
= 8,80 Proc. Natrium,

die Formel $\begin{matrix} C_7\ H_6 \\ Na\ H \end{matrix}\Big\} O_2 + C_7\ H_6\ O$ verlangt 9,12 Proc.

Stellt man den Vorgang nach der Gleichung

$$2\ C_7\ H_8\ O_2 + Na = H + \left[\begin{matrix} C_7\ H_6 \\ Na\ H \end{matrix}\Big\} O + C_7\ H_8\ O_2\right]$$

vor, woraus beim Trocknen $H_2\ O$ entweicht, so ist die obige Zusammensetzung erklärt.

Um über diese Verbindung Gewissheit zu bekommen, stellte ich sie noch auf andre Weise dar. Weil die Bildung von einer kleinen Menge Natriumäthylalkoholat schwer zu vermeiden ist, so wandte ich zur Auflösung des Saligenins einen sauerstofffreien Körper an. Benzol, das gut gereinigt und über Natrium rectificirt war und welches durch beigemengte höhere Kohlenwasserstoffe einen über 100° liegenden Siedepunkt besass, diente als das Mittel, in dem die Reaction vollzogen wurde. Da Benzol nur etwa 2 Proc. Saligenin löst, so stellt man den Kolben, worin sich das Gemenge befindet, auf ein Wasserbad, giebt gleich Natrium im Ueberschuss hinein und schützt durch ein aufgesetztes Kalirohr gegen die Einwirkung von Feuchtigkeit und Kohlensäure. Der Verlauf der Reaction ist genau derselbe, das Product ist etwas gelb gefärbt. Die Verbindung giebt beim Erhitzen auf 110° Wasser ab, bleibt dann konstant, verliert bei stärkerem Erhitzen noch mehr Wasser und zersetzt sich über 150° zuletzt, indem Carbolsäure gebildet wird.

1,0275 grms. bei 110° getrockneter Substanz gaben bei längerem Erhitzen auf 150° = 0,0810 gr. = 7,88 Proc. Wasser ab.

0,3630 grms. gaben schwefels. Natron = 0,1345 = 12,00 Proc. Natrium.

Von einer anderen Darstellung nach derselben Methode gaben

0,5518 grms schwefels. Natron = 0,1938 = 11,37 Proc. Natrium.

Bei einer vierten Darstellung, die in siedender Benzollösung ausgeführt wurde, setzte sich der Niederschlag fest an das Natrium, löste sich durch Schütteln schalig ab und von diesen schaligen Massen gaben

1,0275 gr. schwefels. Natron = 0,6370 = 20,08 Proc.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_7 H_6 \\ Na\ H \end{matrix}\right\} O_2$ verlangt 15,75 Proc.

$\left.\begin{matrix} C_7 H_6 \\ Na_2 \end{matrix}\right\} O_2$ „ 27,38 „

Aus dem verschiedenen Natriumgehalte geht hervor, dass die Zusammensetzung der Verbindung von den Umständen ihrer Bereitung abhängig ist und da die leichte Zersetzbarkeit eine Reinigung von eingehülltem Saligenin, die feste Form aber auch die Ueberführung des letzteren in die Verbindung mit Natrium nicht zulässt, eine constante Zusammensetzung nicht zu erreichen ist. Nichts desto weniger ist diese Verbindung von Wichtigkeit, da daraus folgt, dass das Saligenin basischen Wasserstoff enthält.

An dieser Stelle erwähne ich einiger Versuche, die zu dem Zwecke angestellt wurden, zu erfahren, ob sich das Natrium in der Verbindung durch andere Radikale ersetzen lasse und so Verbindungen zu erzielen seien, die sich besser reinigen liessen.

a. Einwirkung von Chloracetyl auf Natriumsaligenin.

Wird Natriumsaligenin, dessen Natriumgehalt bekannt ist, mit einer aequivalenten Menge Chloracetyl, das frisch mit Phosphorchlorür und essigsaurem Natron bereitet, und, um es frei von Phosphorchlorür zu erhalten, mehrmals über kleine Mengen essigsauren Natrons destillirt war, versetzt, so findet heftige Reaction Statt, so dass man für Abkühlung sorgen muss und man erhält Chlornatrium als Niederschlag und eine dickliche braune Flüssigkeit. Wird ein Theil derselben der Destillation unterworfen, so geht Essigsäure über und Saliretin bleibt zurück. Versetzt man eine andere Probe mit Wasser, so wird Saliretin gefällt. Löst man in absolutem Alkohol und verdunstet zuletzt im Exsiccator neben Kalk, so erhält man die dickflüssige Lösung von Saliretin in Essigsäure unverändert wieder. Die Reaction wird durch die Gleichung ausgedrückt

$$\left.\begin{matrix} C_7 H_6 \\ Na\ H \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ Cl \end{matrix}\right\} = NaCl + \left.\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ H \end{matrix}\right\} O + C_7 H_6 O$$

Hierdurch ist gezeigt, dass auch bei doppeltwechselseitiger Zersetzung keine Verbindung mit dem Säureradikale erzielt wird, also zum Ueberfluss noch einmal bestätigt, dass Saliretin keine salzfähige Basis ist.

b. Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumsaligenin.

Fügt man zu Natriumsaligenin Jodäthyl im Ueberschuss, damit die Mischung sich verflüssigt, schmilzt in eine Röhre ein und erhitzt 6 Stunden im Wasserbade, so verschwindet das suspendirte Natriumsaligenin und man bekommt ein krystallinisches Pulver von Jodnatrium und eine klare röthlich gefärbte Flüssigkeit. Wenn diese destillirt wird, so bleibt, nachdem das überschüssige Jodaethyl verflüchtigt ist, ein rothes Oel. Ein Theil davon in eine trockne Retorte gebracht und destillirt giebt keinen Aether auch keinen Alkohol, sondern nur unangenehm riechende Zersetzungsprodukte. Behandelt man einen andern Theil mit Kalilauge in der zugeschmolzenen Röhre mehre Tage

lang im Wasserbade, so hat sich eine zwar nur geringe aber deutlich erkennbare Menge Alkohol gebildet, die man durch Destillation trennen und schon am Geruche unterscheiden kann. Im Rückstande bleibt eine kalische Saliretinlösung.

Es scheint sich daher Aethylsaligenin gebildet zu haben, da dasselbe jedoch nicht durch Destillation abgeschieden werden kann und ich kein Mittel wusste, es auf andre Weise rein zu bekommen, auch kein besserer Ausgangspunkt als Natriumsaligenin vorhanden ist, so musste auf die Ermittlung seiner Zusammensetzung verzichtet werden. Der Vorgang ist wohl durch folgende Gleichung auszudrücken

$$\left.\begin{matrix} C_7 H_6 \\ H\ Na \end{matrix}\right\} O_2 + C_4 H_5 I = \left.\begin{matrix} C_7 H_6 \\ (C_4 H_5)\ H \end{matrix}\right\} O_2 + Na\ I.$$

2. Verbindung von Barythydrat mit Saligenin.

Saligenin wird mit dem gleichen Acquivalent von Barytkrystallen in Wasser gelöst und im verschlossenen Gefässe einige Wochen sich selbst überlassen, darauf die klare Lösung in der Luftpumpe neben Kalk verdampft. Es bleiben durchscheinende hornartige ziemlich harte Krystalle von der Wawellitform zurück. In Wasser aufgelöst, wobei etwas kohlensaures Barium zurückbleibt und abermals verdampft sind die Krystalle besser ausgebildet. Die besten Gruppen werden herausgelesen und der Baryt bestimmt. 0,2500 lieferten Ba O, CO_2 = 0,1180 = 36,64% die Formel $C_7 H_8 O_2 + \left.\begin{matrix} Ba \\ H \end{matrix}\right\} O$ verlangt 36,54%.

Beim Erhitzen giebt die Verbindung unter theilweiser Zersetzung Wasser aus, ehe sie das Wasser ganz abgiebt, nimmt sie eine grüne Farbe an, verkohlt endlich, entwickelt Carbolsäure und beim Glühen an der Luft bleibt kohlensaures Barium. Die Lösung setzt ebenfalls kohlensaures Barium ab, im trocknen Zustande ist die Verbindung beständiger. In Alkohol und Aether unlöslich.

3. Verbindung mit Kalkhydrat.

Mit Kalk geht das Saligenin eine Verbindung ein, die keine wohlcharacterisirte Eigenschaften und keine constante Zusammensetzung besitzt.

Man erhalt sie leicht, wenn man Saligenin und Kalkhydrat, mit Wasser übergossen, längere Zeit an einem warmen Orte stehen lässt, vom überschüssigen Kalke abfiltrirt und unter der Glocke der Luftpumpe verdunstet, als eine gummiähnliche durchscheinende Masse, die von Alkohol und Aether nicht, von Wasser unter Zurücklassung von kohlensaurem Kalk gelöst wird. Eine mit Aether ausgezogene, also von beigemengtem Saligenin befreiete Quantität wurde wieder in Wasser gelöst, filtrirt und in der Luftpumpe verdunstet. 0,2385 grms. gaben Ca O, CO_2 = 0,1065 = 25,00 Prc Ca O. Kohlensäure und kohlensaure Salze der Alkalien fällen aus der wässrigen Lösung kohlensauren Kalk, das verdunstete Filtrat hinterlässt Saligenin, welches sehr schwer erstarrt. Bei mässigem Erhitzen giebt die Verbindung Wasser ab und hinterlässt einen weissen harten Rückstand, welcher sich an der Luft unter Anziehung von Feuchtigkeit carmoisinroth färbt. Man kann den carmoisinrothen Körper leicht mit Alkohol ausziehen, worin er sich mit sehr intensiver Farbe auflöst und beim Verdunsten als eine amorphe Haut zurückbleibt. Dieser rothe Körper kann nicht identisch sein mit dem durch Schwefelsäure und concentrirte Salzsäure erhaltenen, da jene nicht in Alkohol löslich sind. Wahrscheinlich ist er ein secundares Zersetzungsproduct, welches nicht mehr in die Salicylreihe gehört.

Bei starkerem Erhitzen destillirt eine grosse Menge Carbolsäure über und Gase entweichen, aus denen durch Kalilauge nichts absorbirt wird.

4. Verhalten gegen Ammoniak.

Piria giebt an, dass aus Saligenin durch Ammoniak in Berührung mit Luft eine grüngefärbte Lösung erhalten wird,

welche durch Säuren rosenroth, beim Sättigen mit Ammoniak wieder grün wird und Berzelius bemerkt darüber, dass es zu bedauern sei, dass dieses interessante Verhalten nicht weiter verfolgt wurde. Es schien mir deshalb nöthig, einige Versuche darüber anzustellen. 5 grms. Saligenin wurden in absolutem Alkohol gelöst und Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet, in die Röhre eingeschmolzen und drei Tage auf 100° erhitzt. Die Lösung ist gelb gefärbt und ändert diese Farbe nicht. Beim Oeffnen zeigt sich noch viel freies Ammoniak. Nach dem Verdunsten der Lösung neben Schwefelsäure bleibt ein krystallinischer grünlicher Rückstand, der beim Zusammenreiben mit Kalkmilch kein Ammoniak, wenn man ihn mit Aetzkalk glüht, sehr deutlich Ammoniak entwickelt. Er wird aus Alkohol umkrystallisirt und stellt dann eine perlmutterglänzende grünliche Krystallmasse dar.

0,8730 lieferten 0,065 Platin = 1,05 Proc. Stickstoff.
Die Verbrennung ergab aus:

0,1530	Kohlensäure	= 0,3850
	Wasser	= 0,0900.

Saligenin	ber.	gef.
C_7	67,74	68,62 C
H_8	6,45	6,53 H
O_2	25,81	23,80 O
	100,00	1,05 N
		100,00

Die Krystalle sind also fast unverändertes Saligenin, es hat sich zwar eine geringe Menge einer amidartigen Verbindung gebildet, aber das ist keine Reaction.

Wird Saligenin mit wässrigem Ammoniak an freier Luft hingestellt, so wird die Lösung erst grün, die Färbung nimmt allmälig zu und wird zuletzt tief blau. Die blaue Flüssigkeit verhält sich genau wie Lackmustinctur gegen Säuren und Alkalien, sie giebt aber beim Verdampfen ebenso wenig verändertes Saligenin, wie das bei Luftabschluss erhaltene ist. Die

Verfolgung dieser secundären Gebilde würde jedenfalls sehr schwierige auf ganz andere Gebiete führende Untersuchungen erfordern, daher sie hier nicht weiter fortgesetzt werden konnten.

5. Verhalten gegen Anilin.

Es kommt oft vor, dass, wo das Ammoniak nicht einwirkt, die Aminbasen, wie erst neuerdings von Hesse *) gezeigt, eine Reaction hervorbringen.

Es wurde daher Anilin durch Destillation von Nitrobenzol mit Essigsaure und Eisenfeile bereitet und 6 grms. davon mit 4 grms. Saligenin 4 Tage lang im Wasserbade erhitzt. Man erhält eine klare braune olige Flüssigkeit, die beim Destilliren Anilin als Destillat, Pech als Rückstand liefert. Beim Sättigen mit Salzsaure bildet sich Saliretin und chlorwasserstoffsaures Anilin. Das Anilin zeigt sich also indifferent.

Vorstehende Versuchsreihe führt zu dem Schlusse, dass im Gegensatze zu dem Verhalten gegen Sauren, das Saligenin die Fähigkeit besitzt, Verbindungen mit Basen einzugehen, dass ein Theil des Wasserstoffs durch Metall, wahrscheinlich auch durch NH_2 und Alkoholradikale vertretbar ist. Wenngleich die meisten dieser Verbindungen durch ihre physikalisch schlecht characterisirte Beschaffenheit nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden können, so ist doch ihre Existenz vollkommen sicher nachgewiesen, und diess genügt, um zu beweisen, dass im Saligenin typischer Wasserstoff enthalten ist und das Wasser, obgleich es sich so leicht vom Saligenin trennt, nicht als blosses Hydratwasser angesehen werden kann.

*) Ann. der Chem. CXIV. 292.

VI.

1. Verhalten gegen Jodaethyl.

Es findet sich in Gmelin's Handbuch die Mittheilung von Limpricht, dass das Chlorbenzoyl mit Saligenin Salzsäure und vielleicht ($C_7 H_7 O_3$, $C_7 H_5 O_3$) erzeugt.

Ich wandte Jodaethyl an, welches mit Saligenin erwärmt wurde, bis dieses gelöst war; beim Erkalten scheidet es sich unverändert wieder aus; wird die Lösung in der zugeschmolzenen Röhre 24 Stunden auf 100° erhitzt, so scheidet sich durchsichtiges elastisches Harz ab, es bilden sich zwei Schichten. Oeffnet man, so findet sich, dass die obere ganz dünne Schicht Wasser, dem eine kleine Menge Jodwasserstoffsäure beigemengt, die untere reines Jodäthyl, das Harz aber Saliretin ist. Durch seine poröse Beschaffenheit schliesst es etwas Jodaethyl ein, das beim Trocknen entweicht und schönes fast ganz farbloses duchsichtiges Saliretin hinterlässt, von dem sich folgende Verbrennungsresultate ergaben:

0,3225 grms. lieferten Kohlensäure = 0,9140
Wasser = 0,1680

	ber.	gef.
C_7	79,24	77,25
H_6	5,66	5,78
O	15,10	
	100,00	

Da nur eine Spur Jodwasserstoffsäure gebildet wird, so kann der Vorgang nicht als eine Aetherbildung betrachtet werden.

2. Verhalten gegen Gaultheriaöl oder Salicylsäure-Methyläther.

Saligenin löst sich im Gaultheriaöl, ohne sich zu verbinden; wird destillirt, so geht das Oel wieder über, Saliretin bleibt zum Theil schon durch die Hitze zersetzt zurück.

VII.

Versuche, welche die Ersetzung des Sauerstoffs im Saligenin betreffen.

Die bisherigen Versuche waren hauptsächlich auf die Substitution des Wasserstoffs gerichtet, die Alkohole besitzen aber die Eigenschaften durch Einführung von Schwefel in Mercaptane umgewandelt zu werden.

1. Einwirkung des Schwefelphosphors.

Schwefelphosphor durch Zusammenschmelzen von amorphem Phosphor mit Schwefel in einer Kohlensäureatmosphäre nach Kekulé dargestellt, wird in dem Verhältnisse, was die Gleichung

$$5\ C_7\ H_8\ O_2 + 2\ P_2\ S_5 = 5\ C_7\ H_8\ S_2 + 2\ P_2\ O_5$$

erfordert, mit Saligenin zusammengerieben und das Pulver in einen Kolben gebracht; es ballt sich bald zusammen und wandelt sich in eine klebrige graue Masse um, die im Wasserbade erhitzt unter Aufschäumen eine grosse Menge Schwefelwasserstoff entwickelt. Aus dem Rückstand wird durch Schwefelkohlenstoff Saliretin ausgezogen.

Der Vorgang wird durch die Gleichung ausgedrückt

$$5\ C_7\ H_8\ O_2 + P_2\ S_5 = 5\ C_7\ H_6\ O + 5\ H_2\ S + P_2\ O_5.$$

Man muss wohl annehmen, dass wenn auch die Zersetzung nach der ersten Gleichung vor sich ginge, die auftretende Phosphorsäure den Mercaptan doch sogleich wieder zerstören würde.

2. Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium.

Wird in eine wässrige Saligeninlösung anhaltend Schwefelwasserstoff eingeleitet und von Zeit zu Zeit erwärmt, so

scheidet sich ein braunes Oel unter dem Wasser ab, das einen brennenden Geschmack besitzt, in Aether und Alkohol leicht löslich ist und beim Verdunsten in derselben Form zurückbleibt. Da sich nur sehr wenig davon bildet, so wandte ich ein anderes Verfahren an. Saligenin wurde mit Schwefelammonium eingeschlossen und im Wasserbade erwärmt, so lange sich das ausscheidende Oel noch vermehrte. Nimmt man das Oel heraus, wäscht es gut durch Schütteln mit Wasser aus, löst es in Aether oder Alkohol und lässt zuletzt im Exsiccator verdunsten, so wird es in eine wachsartige Masse umgewandelt, die beim Erwärmen auf 50° bis 60° schmilzt, bei starkem Erhitzen in Saliretin verwandelt wird. Die Analyse lieferte aus:

0,2305 grms. Kohlensäure = 0,5635
Wasser = 0,1320

	gef.	ber.
C_7	66,67	67,74
H_8	6,36	6,45
O_2	26,97	25,81
	100,00	100,00

Da Kohlenstoff und Wasserstoff etwas niedriger, als im reinen Saligenin gefunden werden, so scheint es, als ob der Körper Saligenin, dem eine kleine Menge einer sauerstoffärmeren Verbindung beigemengt ist, sei. Schwefel enthält er nicht.

Ich bezeichne ihn einstweilen als amorphes Saligenin. Nach sehr langem Stehen im Exsiccator fängt er an den krystallinischen Zustand wieder anzunehmen.

Die bisher mitgetheilten Versuchsreihen gingen im Wesentlichen darauf aus, im Saligenin den Wasserstoff und Sauerstoff durch andere Radikale zu ersetzen. Es folgen jetzt einige andere Versuche.

VIII.

Versuche über das Verhalten des Saligenins gegen Cyanverbindungen.

1. Einwirkung der Cyansäure.

Es wurde von Herrn Professor Wöhler empfohlen, die Einwirkung der Cyansäure auf Saligenin zu studiren. Da dieselbe auf alle Alkohole in der Art wirkt, dass sich Allophansäureaether erzeugen *), so war es möglich, dass sie auf Saligenin ähnlich etwa nach der Gleichung

$$\mathrm{C_7\,H_8\,O_2 + 4\,\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}\,O = C_4\,H_6\,(C_7\,H_6)\,N_4\,O_6}$$

wirkte. Ich bereitete zuerst Harnstoff und stellte daraus Cyanursäure dar, indem ich in den im Sandbade zum Schmelzen erhitzten Harnstoff trocknes Chlorgas leitete, bis der Inhalt des Kolbens vollkommen fest geworden und kein Chlor mehr aufgenommen wurde. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Wasser gut ausgewaschen, die Cyanursäure bei 110° getrocknet und direct für den Versuch verwendet.

In eine Glasröhre, durch die ein trockner Kohlensäurestrom geleitet wird, bringt man einen Theil trocknes Saligenin und dicht dahinter zwei Theile Cyanursäure und erhitzt. Der Cyansäuredampf streicht so, ehe er sich in Cyamelid verwandeln kann, über das Saligenin hin; da er es nicht verändert, so wird im Wasserbade bis zum Schmelzen des Saligenins erwärmt, wozu der Apparat eingerichtet war. Es fängt nun an zu schäumen und verwandelt sich in eine durchsichtige amorphe Masse. Bringt man nach beendigtem Versuche auf dieselbe einen Tropfen Alkohol, so sieht man schon, wenn er verdunstet, dass der Körper nicht krystallisirt. Löst man ihn ganz in erwärmtem Alkohol, filtrirt vom Amelid ab und verdunstet, so

*) Vergleiche auch Bayer Ann. d. Chem. 1860. Juniheft.

bleiben zwei Körper, aber in sehr verschiedenen Mengen zurück, der eine ist amorph und besteht aus Saliretin, der zweite tritt nur in Spuren auf, krystallisirt und enthält grosse Mengen Stickstoff. Es konnte nicht so viel gewonnen werden, um eine Verbrennung auszuführen, ich vermuthete, dass er nur Ammelid sei, von dem sich kleine Mengen in Alkohol lösen, da sich wohl mehr gebildet hätte, wenn er eine Verbindung mit Saligenin gewesen wäre.

So viel gewann ich jedoch, um eine Stickstoffbestimmung ausführen zu können. Es lieferten

0,0458 grms. 0,0615 Platin = 19,00 Proc. N.

Ich hatte, als ich jenen Versuch anstellte, eine andre, als die oben gegebene Formel im Sinne, und konnte dieses Resultat nicht reimen, jetzt, da ich die Zersetzung niederschreibe, fällt mir auf, dass die obige Formel 18,2 Proc. N verlangt. Ich werde künftig ein Verfahren zur Darstellung des Körpers in grösserer Menge ausfindig zu machen suchen. Ich modificirte den Versuch noch dahin, dass ich das Saligenin in Benzol löste und in diese Lösung die Cyansäure leitete. Nach beendigtem Versuche krystallisirte das Saligenin unverändert aus, doch hatte sich wieder eine geringe Menge jenes stickstoffhaltigen Körpers gebildet.

2. Verhalten gegen Chlorcyan.

Leitet man in eine ätherische Saligeninlösung Chlorcyan, indem man mit Chlor gesättigte Cyanquecksilberlösung erwärmt und das Gas durch Chlorcalcium trocknet, so wird keine Reaction bemerkt. Nach mehrtägigem Stehen im zugestopften Kolben ist der heftige Geruch von Chlorcyan noch immer nicht verschwunden. Verdunstet man den Aether, so erstarrt der Rückstand zu reinem Saligenin. Es ist merkwürdig, dass das Chlorcyan das Saligenin nicht verändert.

3. Verhalten gegen Blausäure.

Saligenin wird von trockner Blausäure nicht afficirt, in feuchter zerfliesst es und giebt dieselbe im Exsiccator sämmtlich wieder ab.

Ferrocyanwasserstoffsäure verwandelt als starke Säure das Saligenin sogleich in Saliretin.

IX.

Verhalten des Saligenins gegen Oxydationsmittel.

Das Verhalten ist aus den Untersuchungen von Piria vollständig bekannt, ich führe die Resultate kurz an, weil diess Verhalten den Grund gegeben hat zur Betrachtung des Saligenins als Alkohol der Salicylreihe.

Stärkere Salpetersäure löst es in der Wärme mit Entwicklung von Stickoxyd- und Kohlensäuregas, indem Nitropikrinsäure gebildet wird. Verdünnte Salpetersäure bringt in der Kälte eine Oxydation zu salicyliger Säure hervor. Schwefelsäure und Braunstein geben nur Kohlensäure und Ameisensäure. Chromsäure und Silberoxyd verwandeln es vollständig in Salicylige Säure, ohne andre Nebenproducte. Quecksilberoxyd verwandelt es nicht. Durch Platinschwarz in der Luft und wenig hinzugesetztes Wasser geschieht dieselbe Veränderung, es wird Sauerstoff absorbirt, keine Kohlensäure gebildet und das Saligenin in Salicylige Säure verwandelt. Wird es mit Kalihydrat geschmolzen, so färbt es sich anfangs dunkel, wird aber nachher unter Entwicklung von Wasserstoffgas wieder weiss. Das Alkali enthält nur Salicylsäure, die durch stärkere Säuren abgeschieden werden kann.

Nachdem wir nun das Saligenin nach den verschiedenen Verhältnissen, die das Princip der Untersuchung an die Hand gab, kennen gelernt haben, ergiebt sich als das Resultat für die Constitution desselben:

1. Aus den unter V. mitgetheilten Verbindungen, dass im Saligenin ein Theil des Wasserstoffs durch basische Radikale ersetzt werden kann und also in der rationellen Formel als typischer Wasserstoff angesehen werden muss, und

2. dass das Radikal des Saligenins 2basisch ist, indem, wie unter II. gezeigt, der Sauerstoff im Saliretin oder, was dasselbe ist, die Gruppe $H_2\,O_2$ im Saligenin ohne Aenderung des Moleküles durch 2 Aequivalente Chlor ersetzt werden kann, welche sich durch Silbersalze wieder austauschen lassen.

Daraus geht hervor, dass die rationelle Formel des Saligenins

$$\left.\begin{matrix} C_7\,H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

geschrieben werden muss, womit die Thatsachen sich in Uebereinstimmung befinden, dass durch Oxydation desselben die Säure

$$\left.\begin{matrix} C_7\,H_4\,O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

gebildet wird und, dass es leicht nach der Formel

$$C_7\,H_6\,O + H_2\,O$$

zerlegbar ist.

Dass also das Saligenin als der wahre Alkohol der Salicylreihe zu betrachten ist und das Saliretin als der Aether desselben.